



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 087 496⁽¹³⁾ C1
(51) МПК⁶ C 08 L 27/06, 51/06

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 94013204/04, 14.04.1994

(46) Дата публикации: 20.08.1997

(56) Ссылки: 1. Авторское свидетельство СССР N 1509375, кл. C 08 L 27/06, 1989. 2. Авторское свидетельство СССР N 1578154, кл. C 08 L 27/06, 1990. 3. Авторское свидетельство СССР N 1073260, кл. C 08 L 27/06, 1984. 4. Авторское свидетельство СССР N 1420006, кл. C 08 L 27/06, 1988.

(71) Заявитель:
Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им.акад.В.А.Каргина с опытным заводом (RU)

(72) Изобретатель: Потепалова Светлана Николаевна[RU],
Савельев Анатолий Павлович[RU], Заводчикова Наталия Никифоровна[RU], Еремина Ирина Михайловна[RU], Богдан Любомир Петрович[UA], Нусьо Юрий Иванович[UA]

(73) Патентообладатель:
Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им.акад.В.А.Каргина с опытным заводом (RU)

(54) ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(57) Реферат:
Изобретение относится к составу полимерной композиции на основе модифицированного полимера винилхлорида (ВХ), применяемой, например, для изготовления профилейно-погонажных изделий, листов, пленок и т.д. Для увеличения твердости полимерной композиции и сохранения ее после старения

полимерная композиция содержит, мас.ч.: 100 модифицированного полимера ВХ с содержанием в нем 1-9 мас.% сополимера этилен-винилацетат (ВА), включающего 20-65 мас.% ВА, 2-6 термостабилизатора и 0,1-3 смазки. Твердость полимерной композиции до старения 79-82 усл. ед., после старения 78-81 усл. ед. 1 табл.

RU 2 087 496 C1

RU 2 087 496 C1



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 087 496** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 08 L 27/06, 51/06**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 94013204/04, 14.04.1994

(46) Date of publication: 20.08.1997

(71) Applicant:
Gosudarstvennyj nauchno-issledovatel'skij
institut khimii i tekhnologii polimerov
im.akad.V.A.Kargina s opytnym zavodom (RU)

(72) Inventor: Potepalova Svetlana
Nikolaevna[RU],
Savel'ev Anatolij Pavlovich[RU], Zavodchikova
Natalija Nikiforovna[RU], Eremina Irina
Mikhajlovna[RU], Bogdan Ljubomir
Petrovich[UA], Nus'o Jurij Ivanovich[UA]

(73) Proprietor:
Gosudarstvennyj nauchno-issledovatel'skij
institut khimii i tekhnologii polimerov
im.akad.V.A.Kargina s opytnym zavodom (RU)

(54) **POLYMERIC COMPOSITION**

(57) **Abstract:**

FIELD: chemistry of polymers, more particularly manufacture of shaped products and sheets, films. SUBSTANCE: polymeric composition comprises (wt parts): 100 modified vinyl chloride polymer containing 1-9 wt% ethylene-vinyl acetate copolymer

comprising 20-65 wt% vinyl acetate, 2-6 thermostabilizer and 0.1-3 lubricant. Hardness of polymenc composition prior to ageing ranges from 79 to 82 conventional units and, after ageing, 78-81 conventional units. EFFECT: improved properties. 1 tbl

RU 2 087 496 C1

RU 2 087 496 C1

Изобретение относится к составу полимерной композиции на основе модифицированного полимера винилхлорида (ВХ), включающего сополимер этилена и винилацетата (ЭВА), применяемой для изготовления профильно-погонажных изделий методом экструзии, для изделий, получаемых методами литья под давлением и формованием и формования, для получения листов и пленок каландрованием и прессованием, с повышением, с повышенной твердостью, эксплуатируемых в атмосферных условиях

Известно, что из полимерной композиции (1), содержащей в своем составе суспензионный поливинилхлорид (ПВХ), стабилизатор, смазку и модификатор - сополимер бутадиена с акрилонитрилом, получают листы с твердостью до 70 условных единиц (усл. ед.) (Под твердостью пластических масс подразумевают их способность сопротивляться (внедрению других тел)

Из полимерной композиции (2), включающей в свой состав, мас.ч. 80-20 суспензионного ПВХ, 20-80 модификатора акрилового ряда, стабилизатор и наполнитель, получают полые изделия и листы с твердостью до 75 усл. ед.

Известна полимерная композиция для получения листов, профилей, труб и др. (3). Композиция содержит, мас.ч. 100 суспензионного или блочного ПВХ, 1,5-2 оповооорганического стабилизатора и 0,1-2 оповооорганического стабилизатора и 0,1-2 камфоры синтетической.

Известна также полимерная композиция для получения профилей, листов, плиток, труб и т.д. (4) Композиция содержит, мас.ч. 100 суспензионного ПВХ, 2-6 термостабилизатора, 30-60 карбоната кальция, 0,3-2 смазки и 0,5-10 оксида цинка или диоксида кремния.

Для получения труб, профилей и т.д. применяется полимерная композиция. Она содержит по п.1 формулы изобретения, мас.ч. 20-80 суспензионного ПВХ с размером частиц 0,8-9 мкм и удельной поверхностью 2-10 ²/г, 1-4,5 термостабилизатора и 0,1-2 смазки. Твердость полимерных композиций составляет 70-72 усл. ед.

После эксплуатации полимерных композиций в условиях искусственного старения, например в течение 1500 ч (по ГОСТ 9.708-83 метод 2), твердость составила 59-60 усл. ед.

Наиболее близкой по технической сущности и достигаемому эффекту к предлагаемой является полимерная композиция Полимерная композиция применяется для получения профилей, труб, литевых изделий и т.д. Она содержит, мас.ч. 100 полимера ВХ с размером частиц в микродисперсии 0,1-0,9 мкм и удельной поверхностью 4,5-5 м²/г, 1,5-6 термостабилизатора и 0,1-2 смазки. Твердость полимерной композиции до и после старения по ГОСТ 9.708-83 метод 2 составляет соответственно 73-75 и 62-66 усл. ед. (см. таблицу пример 19).

Техническим результатом предлагаемого изобретения является увеличение твердости полимерной композиции и сохранение ее после старения.

Для этого полимерная композиция,

включающая полимер ВХ, термостабилизатор и смазку в качестве полимера ВХ содержит модифицированный полимер ВХ с содержанием в нем 1-9 мас. сополимера ЭВА, включающего 20-65 мас. ВА, при следующем соотношении компонентов, мас.ч.

Модифицированный полимер ВХ 100
Термостабилизатор 2-6
Смазка 0,1-3

Указанный модифицированный полимер ВХ получен следующим образом. В реактор объемом 0,2 см³, снабженный импеллерной мешалкой и волнорезами, загружают 100 л водной фазы, содержащей 60 г метилоксипропилцеллюлозы, 5г гидроокиси кальция и 400 3200 г ЭВА, содержащего 20 65% мас. ВА. Реактор вакуумируют 20 мин до остаточного давления 40 мм рт. ст. Затем в реактор загружают 160 г инициатора, 40 кг ВХ, регулятор молекулярной массы ВХ. Реакционную массу подогревают до режимной температуры 53 60°C и процесс синтеза проводят до начала падения давления, что соответствует конверсии ВХ - 80 90% Длительность процесса составляет 6 ч. Получают модифицированный ПВХ с константой Фикентчера (КФ) 54 68 насыпной плотностью (н. п.) 0,58 0,68 г/см³. Содержание ЭВА в ПВХ 1 9% мас. содержание ВА в ЭВА 20 65% мас. Массовую долю хлора и содержание ВХ определяют по ГОСТ 25303 82.

В составе полимерных композиций указанный модифицированный полимер ВХ ранее не использовался.

В качестве термостабилизатора полимерная композиция содержит, например, смеси стеарата бария (СтВа ТУ 6 09 281 76), стеарата кадмия (СтСа ТУ 6 - 09 7 76) и двухосного фосфита свинца (ДОФС, стандарт Германии N 15 90), трехосного сульфата свинца (ТОСС, ТУ 6 09 4098 75), двухосного стеарата свинца (ДОСС, ТУ 6 09 3928 75) и ДОФС, ТОСС и ДОСС, стеарата кальция (СтСа ТУ 6 14 722 76), стеарата цинка (СтЗп ТУ 6 09 17 262 88) и ДОФС, СтСа и СтЗп, СтВа и ДОСС, СтВа и ТОСС, ТОСС, СтСа и ДОФС и др. В качестве смазок: стеарин ГОСТ 6484 64, неполный эфир диэтиленгликоля и синтетической жирной кислоты С₁₇ С₂₀, модифицированный 0,8 - 1,5% цинковой соли синтетической жирной кислоты С₁₇ С₂₀ (НЭ, ТУ 88 УССР 19204 84), полиэтиленовый воск ПВ 200 ТУ 6 08 1516 77, парафин ГОСТ 23683 79 или их смеси.

Сопоставительный анализ предлагаемого технического решения с прототипом позволяет сделать вывод, что заявляемая полимерная композиция отличается от известной использованием в качестве полимера модифицированного полимера на основе ВХ и 1 9 мас. сополимера ЭВА, содержащего 20 65% мас. ВА и полученного описанным выше способом. Это позволяет авторам сделать вывод о новизне заявляемой полимерной композиции.

Анализ других известных полимерных композиций показал, что признак, отличающий заявляемое техническое решение, не выявлен и в этих изобретениях и этот признак проявляет свойства, отличные от свойства известных технических решений и превышающие их. Это позволяет, по мнению авторов, предположить, что предлагаемое техническое решение соответствует критерию

"изобретательский уровень". Твердость предлагаемых полимерных композиций до старения составляет 79-82 усл. ед. после старения она практически не изменилась (см. таблицу примеры 1-18).

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. 100 мас. ч. модифицированного полимера ВХ ЭВА, содержащего 1% мас. ЭВА, 20% мас. ВА (Кф 54, н. п. 0,58 г/см³), 0,5 мас. ч. СтВа, 0,5 мас. ч. СтСд, 1 мас. ч. ДОФС и 0,1 мас. ч. стеарана загружают в разогретый смеситель, перемешивают в течение 20-25 мин при температуре 110 ± 5°C. Композицию вальцуют при 170°C в течение 7 мин в пленку, которую прессуют в листы толщиной 4 ± 0,1 мм при температуре 175°C и давлении 150-200 кг/см² в течение 7-5 мин. Из пластин готовят образцы для испытаний на твердость по ГОСТ 24621-81 (Шор Д); старение образцов проводят по ГОСТ 9708-83 (метод 2). Показания твердости определяют по условной шкале.

Примеры 2-18 по предлагаемому изобретению.

Пример 19 для сравнения.

Составы и свойства полимерных композиций приведены в таблице. Способ

приготовления композиций и методы их испытаний аналогичны приведенным в примере 1.

Из приведенных в таблице данных видно, что использование в составе предлагаемой полимерной композиции модифицированного полимера ВХ, содержащего 1-9 мас. ВА, увеличивает твердость образцов до 79-82 усл. ед. и сохраняет эти значения (78-81 усл. ед.) после старения полимерной композиции.

Формула изобретения:

Полимерная композиция, включающая полимер винилхлорида, термостабилизатор и смазку, отличающаяся тем, что в качестве полимера винилхлорида она содержит продукт суспензионной полимеризации винилхлорида под действием радикального инициатора в присутствии сополимера этилена с винилацетатом, содержащего 20-65 мас. звеньев винилацетата, с получением модифицированного поливинилхлорида, содержащего 1-9 мас. сополимера этилена с винилацетатом, при следующем соотношении компонентов, мас. ч.

Полимер винилхлорида 100

Термостабилизатор 2-6

Смазка 0,1-3,0и

30

35

40

45

50

55

60

RU 2087496 C1

№ п/п	Составы композиций, мас.ч.		Свойства композиций	
			твердость до старения	твердость после старения (1500 ч)
Предлагаемые				
1.	Модифицированный полимер			
	(ЭВА 1%	100		
	ВА 20%			
	Кф 54			
	Н.П. 0,58 г/см ³)			
	СтВа	0,5	82	80
2.	Модифицированный полимер			
	(ЭВА 4,8%	100		
	ВА 32%			
	Кф 60			
	Н.П. 0,62 г/см ³)		81	80
	СтВа	0,5		
3.	Модифицированный полимер			
	(ЭВА 9%	100		
	ВА 65%		80	79
	Кф 68			
	Н.П. 0,68 г/см ³)			
	СтВа	2		
4.	Модифицированный полимер			
	(ЭВА 1%	100		
	ВА 20%			
	Кф 54			
	Н.П. 0,58 г/см ³)		82	80
	ТОСС	1,0		
5.	Модифицированный полимер			
	(ЭВА 6%	100		
	ВА 40%			
	Кф 60			
	Н.П. 0,62 г/см ³)		80	78
	ТОСС	1,5		
	ДОСС	2,0		
	ДОФС	1,5		
	ПВ-200	0,1		
	НЭ	1,5		

RU 2087496 C1

Продолжение таблицы

№ п/п	Составы композиций, мас.ч.		Свойства композиций	
			твёрдость до старения	твёрдость после старения (1500 ч)
6.	Модифицированный полимер			
	(ЭВА 9%	100		
	ВА 65%			
	Кф 68			
	Н.П. 0,68 г/см ³)			
	ТОСС	1,5	80	80
	ДОСС	2,5		
7.	Модифицированный полимер			
	(ЭВА 1%	100		
	ВА 20%			
	Кф 54			
	Н.П. 0,58 г/см ³)		82	81
	ТОСС	0,5		
	ДОСС	1,5		
8.	Модифицированный полимер			
	(ЭВА 5%	100		
	ВА 28%			
	Кф 60			
	Н.П. 0,60 г/см ³)			
	ТОСС	1	80	80
	ДОСС	2		
9.	Модифицированный полимер			
	(ЭВА 9%	100		
	ВА 65%			
	Кф 68			
	Н.П. 0,68 г/см ³)			
	ТОСС	3	80	79
	ДОСС	3		
10.	Модифицированный полимер			
	(ЭВА 11%	100		
	ВА 20%			
	Кф 54			
	Н.П. 0,58 г/см ³)			
	СтСа	1	81	80
	СтZn	0,5		
	ДОСС	0,5		
	НЭ	0,05		
	Стеарин	0,05		

RU 2087496 C1

RU 2087496 C1

Продолжение таблицы

№ п/п	Составы композиций, мас.ч.	Свойства композиций	
		твёрдость до старения	твёрдость после старения (1500 ч)
11.	Модифицированный полимер		
	(ЭВА 4,8%		
	ВА 28%		
	Кф 60		
	Н.П. 0,60 г/см ³)		
	СтСа	2,0	80
	СтZn	1,0	79
	ДОСС	2,0	
12.	Модифицированный полимер		
	(ЭВА 9%		
	ВА 65%		
	Кф 68		
	Н.П. 0,68 г/см ³)		
	СтСа	2,5	79
	СтZn	1,5	78
	ДОСС	2,0	
13.	Модифицированный полимер		
	(ЭВА 1%		
	ВА 20%		
	Кф 54		
	Н.П. 0,58 г/см ³)		
	СтСа	1,5	80
	СтZn	0,5	80
	Стеарин	0,1	
14.	Модифицированный полимер		
	(ЭВА 5%		
	ВА 28%		
	Кф 60		
	Н.П. 0,60 г/см ³)		
	СтСа	1,5	79
	СтZn	1,5	79
	Стеарин	0,5	
15.	Модифицированный полимер		
	(ЭВА 9%		
	ВА 65%		
	Кф 68		
	Н.П. 0,68 г/см ³)		
	СтСа	4	79
	СтZn	2	78
	Стеарин	2,0	
16.	Модифицированный полимер		
	(ЭВА 5,5%		
	ВА 32%	100	

RU 2087496 C1

RU 2087496 C1

Продолжение таблицы

№ п/п	Составы композиций, мас.ч.		Свойства композиций	
			твердость до старения	твердость после старения (1500 ч)
17.	Кф 60		80	80
	Н.П. 0,60 г/см ³)			
	СтВа	2,0		
	ДОСС	2,5		
	ПВ-200	0,5		
18.	Модифицированный полимер		80	80
	(ЭВА 6%	100		
	ВА 32%			
	Кф 58			
	Н.П. 0,58 г/см ³)			
19.	СтВа	2	80	80
	ТОСС	1		
	Парафин	0,5		
	Модифицированный полимер			
	(ЭВА 5,5%	100		
19.	ВА 28%		73 + 75	62 - 66
	Кф 58			
	Н.П. 0,60 г/см ³)			
	ТОСС	1,0		
	СтВа	2,0		
19.	ДОСФ	3,0	73 + 75	62 - 66
	НЭ	1,5		
	<u>для сравнения</u> по прототипу			

RU 2087496 C1

RU 2087496 C1

<p>98-177576/16 A14 E12 (A17 E32) POLY= 94.04.14 POLYMERS CHEM TECHN RES INST *RU 2087496-C1 94.04.14 94RU-013204 (97.08.20) C08L 27/06, 51/06 Polymeric composition - comprises PVC modified with copolymer of ethylene and vinyl acetate, heat stabiliser and lubricant C98-056983 Addnl. Data: POTEPALOVA S N, SAVELEV A P, ZAVODCHIKOVA N N</p>	<p>A(4-E2B, 4-G7, 8-A4, 8-M3) E(5-B1, 5-L3C, 10-G2G2, 31-K7, 35-J)</p>
<p>The polymeric composition contains (in pts.wt.) modified PVC 100; heat stabilizer 2-6; and lubricant 0.1-3. The polymer is obtained by suspension polymerisation of vinyl chloride using free radical initiator in the presence of copolymer of ethylene and vinyl acetate containing 20-65 wt.% of vinyl acetate macromolecular chains, which gives modified PVC containing 1-9 wt.% of copolymer of ethylene with vinyl acetate. The heat stabilizer contains e.g. mixtures of barium stearate, cadmium stearate and 2-basic lead phosphite, 3-basic lead sulphate, 2- basic lead stearate, calcium stearate, zinc stearate, etc. The lubricant is e.g. stearin, unsaturated ester of diethyleneglycol and 17-20 C synthetic fatty acids modified with 0.8-1.5 % of zinc salt of synthetic fatty acids, polyethylene wax, paraffin, or their mixtures.</p>	<p><u>USE</u> The compositions are used for production of profiled components obtained by extrusion, articles obtained by casting and pressure moulding, and for sheets made by calendering and pressing.</p> <p><u>ADVANTAGE</u> The compositions have increased hardness which is retained after ageing under atmospheric conditions.</p> <p><u>EMBODIMENT</u> The modified PVC is obtained in a reactor charged with aqueous phase containing methyloxy-propyl-cellulose, calcium hydroxide and copolymer of ethylene and vinyl acetate. The reactor is vacuumed for 20 minutes to a residual pressure of 40 mm Hg; initiator, vinyl chloride and molecular weight regulator are added. The reaction mixture is heated to 53-60 °C, and the process is continued to a pressure drop which corresponds to 80-90 % conversion; the process time is 6 hours.</p> <p>RU 2087496-C+</p>

The modified PVC is mixed with additives for 20-25 min at 110 ± 5 °C, processed by rolling for 7 minutes at 170 ± 5 °C to film which is pressed to sheets of thickness 4 ± 0.1 mm at 175 °C and 150-200 kg/cm², in 7-5 minutes. The hardness of composition before ageing is 79-82 units, and after ageing (1500 hour) 78-81 units, compared with 73-75 units and 62-66 units for prior art material.(WD)
(7pp2300DwgNo.0/0)

RU 2087496-C